

STABILIZATION OF FLUORINE-CONTAINING POLYMER**Publication number:** JP2000198813**Publication date:** 2000-07-18**Inventor:** HIRAGA YOSHIYUKI; KOMATSU SATOSHI; NODA TOMOHISA; UCHIUMI YASUHIRO**Applicant:** DAIKIN IND LTD**Classification:****- international:** C08F8/00; C08J3/00; C08F8/00; C08J3/00; (IPC1-7): C08F6/00; C08F14/18; C08J3/00; B29K27/12; C08L27/12**- european:** C08F8/00; C08J3/00**Application number:** JP19990250526 19990903**Priority number(s):** JP19990250526 19990903; JP19980313669 19981104**Also published as:**EP1170303 (A1)
WO0026260 (A
US6451962 (B1
CN1200009C (C**Report a data error he****Abstract of JP2000198813**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a stabilization method by which an unstable group of melt-processable fluorine-containing polymer containing the unstable group can be promptly and efficiently stabilized, and a polymer causing neither the bubble nor the void, and further causing no discoloration, in the molding product even if the obtained stabilized polymer is melt-molded, is obtained. **SOLUTION:** A melt-processable fluorine-containing polymer having an unstable group is melted and kneaded in a kneader having a stabilizing treatment zone satisfying the following conditions: (1) a gas containing oxygen is allowed to be present in the stabilizing treatment zone; (2) water is allowed to be present in the stabilizing treatment zone; and (3) the absolute pressure in the stabilizing treatment zone is regulated so as to be ≥ 0.2 MPa; or, (a) the gas containing the oxygen in an amount sufficient to make the number of spins of carbon radicals of the fluorine-containing polymer after the stabilizing treatment $\leq 5 \times 10^{13}$ spins/g by an electron spin resonance absorption (ESR) analysis at 77 K temperature is allowed to be present in the stabilizing treatment zone; and (b) the water is allowed to be present in the stabilizing treatment zone.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

JP2000198813

Title:
STABILIZATION OF FLUORINE-CONTAINING POLYMER

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a stabilization method by which an unstable group of melt-processable fluorine-containing polymer containing the unstable group can be promptly and efficiently stabilized, and a polymer causing neither the bubble nor the void, and further causing no discoloration, in the molding product even if the obtained stabilized polymer is melt-molded, is obtained. **SOLUTION:** A melt-processable fluorine-containing polymer having an unstable group is melted and kneaded in a kneader having a stabilizing treatment zone satisfying the following conditions: (1) a gas containing oxygen is allowed to be present in the stabilizing treatment zone; (2) water is allowed to be present in the stabilizing treatment zone; and (3) the absolute pressure in the stabilizing treatment zone is regulated so as to be ≥ 0.2 MPa; or, (a) the gas containing the oxygen in an amount sufficient to make the number of spins of carbon radicals of the fluorine-containing polymer after the stabilizing treatment $\geq 5 \times 10^{13}$ spins/g by an electron spin resonance absorption (ESR) analysis at 77 K temperature is allowed to be present in the stabilizing treatment zone; and (b) the water is allowed to be present in the stabilizing treatment zone.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-198813
(P2000-198813A)

(43) 公開日 平成12年7月18日 (2000.7.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 F 6/00		C 0 8 F 6/00	
14/18		14/18	
C 0 8 J 3/00	CEW	C 0 8 J 3/00	CEW
// B 2 9 K 27:12			
C 0 8 L 27:12			

審査請求 未請求 請求項の数36 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-250526

(22) 出願日 平成11年9月3日 (1999.9.3)

(31) 優先権主張番号 特願平10-313669

(32) 優先日 平成10年11月4日 (1998.11.4)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002853

ダイキン工業株式会社
大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
梅田センタービル

(72) 発明者 平賀 義之

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

(72) 発明者 小松 聡

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

(74) 代理人 100065226

弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素重合体の安定化方法

(57) 【要約】

【課題】 迅速にかつ効率的に不安定基を有する溶融加工可能な含フッ素重合体の不安定基を安定化でき、得られる安定化された重合体を溶融成形しても成形品に気泡や空隙が生じず、着色もないような安定化方法を提供する。

【解決手段】 不安定基を有する溶融加工可能な含フッ素重合体を下記の条件を満たす安定化处理領域を含む混練機内で溶融混練することを特徴とする含フッ素重合体の安定化方法。

記

(1) 安定化处理領域内に酸素を含むガスを存在させ、かつ(2) 安定化处理領域内に水を存在させ、好ましくは(3) 安定化处理領域内の絶対圧力を0.2 MPa以上とするか、または(a) 温度77 Kにおける電子スピン共鳴吸収 (E S R) 分析による安定化处理後の含フッ素重合体の炭素ラジカルのスピン数が $5 \times 10^{13} \text{ spin/g}$ 以下となるのに充分な量の酸素を含むガスを安定化处理領域内に存在させ、かつ(b) 安定化处理領域内に水を存在させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不安定基を有する溶融加工可能な含フッ素重合体を下記の条件を満たす安定化処理領域を含む混練機内で溶融混練することを特徴とする含フッ素重合体の安定化方法。

記

(1) 安定化処理領域内に酸素を含むガスを存在させる、および(2) 安定化処理領域内に水を存在させる。

【請求項2】 前記安定化処理領域内に酸素を含むガスを供給する請求項1記載の安定化方法。

【請求項3】 前記混練機がスクリュウ型押出機である請求項1または2記載の安定化方法。

【請求項4】 前記スクリュウ型押出機が二軸スクリュウ型押出機である請求項3記載の安定化方法。

【請求項5】 前記安定化処理領域内の絶対圧力を0.1 MPa未満とする請求項1～4のいずれかに記載の安定化方法。

【請求項6】 前記酸素を含むガスが空気である請求項1～5のいずれかに記載の安定化方法。

【請求項7】 前記安定化処理領域内にアルカリ金属、アルカリ土類金属もしくはアンモニウム塩を含む化合物、アルコール類、アミン類もしくはその塩またはアンモニアを存在させる請求項1～6のいずれかに記載の安定化方法。

【請求項8】 不安定基を有する溶融加工可能な含フッ素重合体を下記の条件を満たす安定化処理領域を含む混練機内で溶融混練することを特徴とする含フッ素重合体の安定化方法。

記

(1) 安定化処理領域内に酸素を含むガスを存在させる、(2) 安定化処理領域内に水を存在させる、および(3) 安定化処理領域内の絶対圧力を0.2 MPa以上とする。

【請求項9】 前記含フッ素重合体の不安定基が末端基および／または主鎖の結合部である請求項8記載の安定化方法。

【請求項10】 前記含フッ素重合体に予め酸素を含むガスおよび／もしくは水を混合しておくか、それに加えてまたは初めて、安定化処理領域内で酸素を含むガスおよび／もしくは水を供給する請求項8または9記載の安定化方法。

【請求項11】 前記安定化処理領域内の絶対圧力が0.3 MPa以上である請求項8～10のいずれかに記載の安定化方法。

【請求項12】 前記酸素を含むガスが空気である請求項8～11のいずれかに記載の安定化方法。

【請求項13】 前記安定化処理領域内にアルカリ金属、アルカリ土類金属もしくはアンモニウム塩を含む化合物、アルコール類、アミン類もしくはその塩またはアンモニアを存在させる請求項8～12のいずれかに記載

の安定化方法。

【請求項14】 前記混練機が多軸型である請求項8～13のいずれかに記載の安定化方法。

【請求項15】 前記多軸型混練機が二軸スクリュウ型押出機である請求項14記載の安定化方法。

【請求項16】 前記含フッ素重合体が、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、エチレン、ビニリデンフルオライドおよびクロロトリフルオロエチレンよりなる群から選ばれた少なくとも2種のモノマーからなる共重合体、クロロトリフルオロエチレン単体重合体またはビニリデンフルオライド単体重合体である請求項8～15のいずれかに記載の安定化方法。

【請求項17】 前記含フッ素重合体が、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)0.5～13重量%、該パーフルオロ(メチルビニルエーテル)以外のパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)0.05～3重量%およびテトラフルオロエチレン残部からなる共重合体である請求項16記載の安定化方法。

【請求項18】 前記含フッ素重合体が、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとを含む共重合体である請求項16記載の安定化方法。

【請求項19】 前記含フッ素共重合体が、乳化重合法により製造された不安定基を含む共重合体である請求項16～18のいずれかに記載の安定化方法。

【請求項20】 前記混練機が、安定化処理領域の下流に絶対圧力が0.1 MPa以下の脱気処理領域を含む請求項8～19のいずれかに記載の安定化方法。

【請求項21】 不安定基を有する溶融加工可能な含フッ素重合体を下記の条件を満たす安定化処理領域を含む混練機内で溶融混練することを特徴とする含フッ素重合体の安定化方法。

記

(a) 温度77 Kにおける電子スピン共鳴吸収分析による安定化処理後の含フッ素重合体の炭素ラジカルのスピンの数が $5 \times 10^{13} \text{ spin/g}$ 以下となるのに充分量の酸素を含むガスを安定化処理領域内に存在させる、および(b) 安定化処理領域内に水を存在させる。

【請求項22】 温度77 Kにおける電子スピン共鳴吸収分析による安定化処理後の含フッ素重合体の炭素ラジカルのスピンの数が $1 \times 10^{13} \text{ spin/g}$ 以下となるのに充分量の酸素を含むガスを安定化処理領域内に存在させる請求項21記載の安定化方法。

【請求項23】 安定化処理領域内の圧力を減圧状態とする請求項21または22記載の安定化方法。

【請求項24】 安定化処理領域内の圧力を大気圧または加圧状態とする請求項21または22記載の安定化方法。

【請求項25】 前記含フッ素重合体の不安定基が末端基および／または主鎖の結合部である請求項21～24

のいずれかに記載の安定化方法。

【請求項26】 前記含フッ素重合体に予め酸素を含むガスおよび／もしくは水を混合しておくか、それに加えてまたは初めて、安定化処理領域内で酸素を含むガスおよび／もしくは水を供給する請求項21～25のいずれかに記載の安定化方法。

【請求項27】 前記酸素を含むガスが空気である請求項21～26のいずれかに記載の安定化方法。

【請求項28】 前記安定化処理領域内にアルカリ金属、アルカリ土類金属もしくはアンモニウム塩を含む化合物、アルコール類、アミン類もしくはその塩またはアンモニアを存在させる請求項21～27のいずれかに記載の安定化方法。

【請求項29】 前記混練機が多軸型である請求項21～28のいずれかに記載の安定化方法。

【請求項30】 前記多軸型混練機が二軸スクリュウ型押出機である請求項29記載の安定化方法。

【請求項31】 前記含フッ素重合体が、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、エチレン、ビニリデンフルオライドおよびクロロトリフルオロエチレンよりなる群から選ばれた少なくとも2種のモノマーからなる共重合体、クロロトリフルオロエチレン単独重合体またはビニリデンフルオライド単独重合体である請求項21～30のいずれかに記載の安定化方法。

【請求項32】 前記含フッ素重合体が、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）0.5～13重量%、該パーフルオロ（メチルビニルエーテル）以外のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）0.05～3重量%およびテトラフルオロエチレン残部からなる共重合体である請求項31記載の安定化方法。

【請求項33】 前記含フッ素重合体が、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとを含む共重合体である請求項32記載の安定化方法。

【請求項34】 前記含フッ素共重合体が、乳化重合法により製造された不安定基を含む共重合体である請求項31～33のいずれかに記載の安定化方法。

【請求項35】 前記混練機が、安定化処理領域の下流に絶対圧力が0.1MPa以下の脱気処理領域を含む請求項21、22または24～34のいずれかに記載の安定化方法。

【請求項36】 請求項1～35のいずれかに記載の方法で末端が安定化された含フッ素重合体を含むベレット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は溶融加工可能な含フッ素重合体の安定化方法に関する。さらに詳しくは、不安定末端基および／または主鎖に存在する不安定結合を短時間で効率よく安定化する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】溶融加工可能な含フッ素重合体は、たとえばテトラフルオロエチレン（TFE）とヘキサフルオロプロピレン（HFP）との共重合体（FEP）やTFEとパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（PAVE）との共重合体（PFA）、TFEとエチレンとの共重合体（ETFE）など数多く知られている。こうした溶融加工可能な含フッ素重合体のなかには、溶融加工により製造した成形品中に気泡や空隙が生ずるものがある。これは、含フッ素重合体が有する不安定な末端基が熱により分解して生ずる揮発性物質に起因すると考えられている（米国特許第3,085,083号明細書）。

【0003】溶融加工可能な含フッ素重合体に存在する不安定末端基は重合法や重合開始剤、連鎖移動剤などの種類に依存する。たとえば、乳化重合法によく使用される過硫酸塩（過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなど）を重合開始剤とする場合カルボン酸末端基が生ずる。このカルボン酸末端基は溶融条件にもよるが、溶融混練によりビニル末端基（ $-CF=CF_2$ ）や酸フルオライド末端基（ $-COF$ ）に変化する。これらの末端基は熱的に不安定であり、揮発性物質を生じて最終製品に気泡や空隙を生ずる原因となる。

【0004】米国特許第3,085,083号明細書ではこうした不安定末端基を水と熱の存在下で処理することにより安定な $-CF_2H$ 基に変換しており、特公昭46-23245号公報記載の方法では、フッ素ガスなどのフッ素化剤と反応させて $-CF_3$ という安定な末端基に変換している。

【0005】また含フッ素重合体の主鎖中には繰返し単位の結合の仕方によっては不安定な結合が生ずることがある。たとえばTFE-HFP系の共重合体であるFEPの場合、HFP同士の結合は不安定であり溶融混練時に加わる機械力（剪断力）により切断され、フッ素ラジカル末端となり、脱フッ素して不安定なビニル末端基を生ずるといわれている（米国特許第4,675,380号明細書）。

【0006】米国特許第4,675,380号明細書では溶融混練時に二軸スクリュウ型押出機により大きな剪断力を加えてHFP-HFP結合を切断して不安定末端基としている。しかしこの方法では、二軸スクリュウ型押出機という短時間で大きな剪断力を加えることができる混練機を使用するため、主鎖の不安定結合を切断して不安定ビニル末端とするに止まり、生じた不安定末端基の処理を二軸押出機内で行なうことは予定していない。かえって、酸素が存在するとビニル末端基が酸フルオライド末端基に変化するため、含フッ素重合体および押出機内から実質的に酸素が存在しない雰囲気下で処理してビニル末端基のまま取り出し、安定化処理を二軸押出機外で行なっている。また、二軸押出機内での溶融混練時に発生する揮発性物質などを押出機外に排気するために

押出機内を減圧（絶対圧力で0.1MPa未満）にしているが、それでもビニル末端基の解重合により生ずる炭素に起因する着色が生じている。

【0007】かかる二軸スクリュ型押出機の欠点を解消するためWO98/09784号パンフレット記載の方法では、有効容積率（容器内有効空間／容器内空間）が0.3よりも大きい、いわゆる表面更新型混練機を使用し、式： $K = P_v / \mu / n^2$ （式中、 P_v は単位体積あたりの所用動力（W/m³）、 μ は重合体の372℃における熔融粘度（Pa・s）、 n は回転数（rps）である）で表わされる動力係数Kが8000未満というマイルドな混練条件でかつほぼ大気圧下に滞留時間10分間以上という長い時間をかけることによって不安定基の安定化処理を行なっている。

【0008】しかし、表面更新型混練機を使用する長時間の熔融混練では、着色の問題は解決されているが、処理効率の低下が避けられないだけでなく、ビニル末端基の解重合も進行して樹脂の劣化が生じやすい。また、処理装置が大型になり、さらに処理樹脂の切換え時における残留物の置換に時間がかかるという問題も生じている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、熔融加工可能な含フッ素重合体の不安定基を短時間に効率よく安定化し、気泡や着色のない成形物を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、不安定基を有する熔融加工可能な含フッ素重合体をつぎのいずれかの条件を満たす安定化処理領域を含む混練機内で熔融混練することを特徴とする含フッ素重合体の安定化方法に関する。

【0011】条件1

(1) 安定化処理領域内に酸素を含むガスを存在させる、および

(2) 安定化処理領域内に水を存在させる。

【0012】条件2

(a) 温度77Kにおける電子スピン共鳴吸収分析による安定化処理後の含フッ素重合体の炭素ラジカルのスピンの数が 5×10^{13} spin/g以下、好ましくは 1×10^{13} spin/g以下となるのに十分な量の酸素を含むガスを安定化処理領域内に存在させる、および

(b) 安定化処理領域内に水を存在させる。

【0013】安定化処理領域内の圧力は減圧状態であってもよいし、大気圧または加圧状態であってもよい。

【0014】安定化処理領域内を加圧状態とする場合は、その絶対圧力を0.2MPa以上、好ましくは0.3MPa以上とする。

【0015】含フッ素重合体の不安定基は重合鎖の末端に存在していてもよく、また主鎖の不安定な結合部であ

ってもよい。

【0016】安定化処理領域に酸素を含むガスおよび水を存在させる方法としては、含フッ素重合体に予め酸素を含むガスおよび／または水を混合しておいてもよく、安定化処理領域で初めて酸素を含むガスおよび／または水を供給してもよい。もちろん、含フッ素重合体に予め酸素を含むガスおよび／または水を混合しておき、安定化処理領域でさらに酸素を含むガスおよび／または水を供給してもよい。酸素を含むガスは空気であるのが好ましい。

【0017】安定化処理領域内には、カルボン酸型の不安定末端基の安定化を促進するアルカリ金属、アルカリ土類金属もしくはアンモニウム塩を含む化合物、アルコール類、アミン類もしくはその塩またはアンモニアを存在させることが好ましい。これらの添加剤は予め重合体中に混入させていてもよいし、処理領域で添加してもよい。

【0018】熔融混練に用いる混練機は、スクリュ型押出機のような比較的大きなセン断力を与える混練機であればよく、多軸型の混練機、特に二軸スクリュ型押出機が好ましい。

【0019】滞留時間は10分間未満、好ましくは8分間未満である。滞留時間が長すぎるとセン断により発生する熱を除くことが難しくなり、重合体を劣化させることがある。

【0020】本発明の安定化方法は不安定基を有する熔融加工可能な含フッ素重合体であれば適用できるが、特にテトラフルオロエチレン（TFE）、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（PAVE）、エチレン（ET）、ビニリデンフルオライド（VdF）およびクロロトリフルオロエチレン（CTFE）よりなる群から選ばれた少なくとも2種のモノマーからなる共重合体、またはクロロトリフルオロエチレン単独重合体（PCTFE）やビニリデンフルオライドの単独重合体（PVdF）の不安定基の安定化処理に有効である。

【0021】かかる含フッ素重合体には、たとえばパーフルオロ（メチルビニルエーテル）（PMVE）0.5～13重量%、該PMVE以外のPAVE0.05～3重量%およびTFE残部からなる共重合体、またはTFE-HFP系共重合体、特に乳化重合法により製造された不安定基を含むTFE-HFP系共重合体などがあげられる。

【0022】また、安定化処理領域内での処理により発生した各種のガス状物を混練機外に排出するために、安定化処理領域の下流に絶対圧力が0.1MPa以下の脱気処理領域を設けてもよい。

【0023】さらに本発明はこれらの方法で安定化された末端基を有する含フッ素重合体を含むペレットにも関する。

【0024】

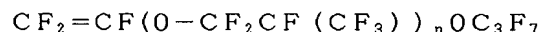
【発明の実施の形態】まず、本発明が対象とする不安定基を有する溶融加工可能な含フッ素重合体について説明する。

【0025】溶融加工可能な含フッ素重合体としては、前記のようにTFE、HFP、PAVE、ET、VdF、CTFEといったモノマーを2種以上共重合して得られる共重合体、CTFEの単独重合体(PCTFE)、VdFの単独重合体(PVdF)などが知られている。具体的な共重合体としては、たとえばTFE-HFP共重合体(FEP)、TFE-HFP-PAVE共重合体などのFEP系重合体；TFE-PAVE共重合体(PFA)、TFE-PMVE-PAVE(PMVE以外)共重合体などのPFA系重合体；TFE-ET共重合体(ETFE)などのETFE系重合体；CTFE-ET共重合体(ECTFE)などのECTFE系重合体；TFE-VdF共重合体などがあげられる。

【0026】PAVEとしては、式：



(式中、mは1～6の整数である)で表わされるビニルエーテル(なお、mが1の場合がPMVEである)、および式：



(式中、nは1～4の整数である)で表わされるビニルエーテルがあげられる。

【0027】これらの溶融加工可能な含フッ素重合体は多かれ少なかれ不安定基を有している。特に不安定基の安定化が望まれている含フッ素重合体の代表例としては、FEP系重合体、それも不安定基の原因となる過硫酸塩を開始剤として使用する乳化重合法で製造したもの

があげられ、そのほか重合体の末端がフッ素原子または



【0031】この反応は加熱、通常200～450℃、好ましくは300～400℃において行なわれる。

【0032】また、この反応を促進するためには、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム塩を含む化合物、またはアンモニア、アルコール類、アミンまたはその塩などの反応促進剤を添加することが有効である。具体的には、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどの水酸化物、炭酸カリウム、炭酸カルシウムなどの炭酸塩、硫酸カリウムなどの硫酸塩、硝酸カリウムなどの硝酸塩、水酸化アンモニウムなどのアンモニウム塩、アンモニア、メタノール、エタノールなどのアルコール、アミンまたはその塩などがあげられる。アルカリ金属またはアルカリ土類金属化合物の場合は $-CF_2H$ 末端となり、アンモニウム塩やアンモニア、アミンの場合は酸アミド末端基($-CONH_2$)となり(高温では一部 $-CF_2H$ 末端となる)、アルコールの場合はアルキルエステル末端基($-COOR$)となる。

水素原子で飽和されていない重合法で製造された含フッ素重合体なども、安定化処理が強く要請されている重合体である。なかには、使用する重合法や開始剤の種類によって、または連鎖移動剤としてメタンなどのアルカン類などを使用することによって不安定基の少ない重合体を得られ、従来は用途によっては安定化処理が不要とされているものもあるが、それらの重合体も本発明の安定化処理により、より一層安定なものとなる。

【0028】本発明の安定化方法は、前記の特定の条件下で運転される安定化処理領域を含む混練機により実施される。この安定化処理領域では、不安定基が迅速にそしてほぼ完全に安定化される。

【0029】ここで不安定基の種類およびそれらの安定化反応について推定も含めて説明する。不安定基としては前記のように、重合開始剤、連鎖移動剤などに起因するカルボン酸基($-COOH$)、このカルボン酸基が熱により変性して生ずるビニル基($-CF=CF_2$)、このビニル基から派生する酸フルオライド基($-COF$)などが知られている。これらの不安定基は通常重合鎖(主鎖または側鎖)の末端に位置している。また、重合体の種類や製造法によれば、重合体の主鎖中の結合部分に不安定な結合が生ずることがある。たとえば、TFE-HFP系重合体はTFEとHFPがランダムに重合しているのであるが、その重合鎖中にHFP-HFP結合が繰り返されるときがあり、このHFP-HFP結合は機械力(剪断力)により切れやすい不安定な結合であり、不安定なビニル基そして酸フルオライド基を発生することが予想される。

【0030】これらの不安定基を安定化するための反応はつぎのように考えられている。

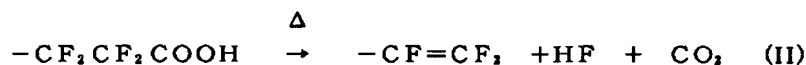
カルボン酸末端基

【0033】反応促進剤の添加は、予め含フッ素重合体に配合していてもよいが、水といっしょに添加する方が重合体に均一に分散できる点から好ましい。添加量は処理すべき含フッ素重合体の種類にもよるが、アルカリ金属およびアルカリ土類金属化合物の場合はアルカリ金属およびアルカリ土類金属の原子数に換算して、アンモニアの場合はアンモニアの分子数に換算して、アンモニウム塩化合物の場合はアンモニウム塩の数に換算して、含フッ素重合体中の不安定基(カルボン酸末端基)総数の10%以下、好ましくは0.1～10%、特に好ましくは0.2～5%とする。添加量が多すぎると、不安定末端基の安定化速度は増大するが、重合体の着色を完全に排除できず、また重合体自体が劣化して溶融粘度が低下する傾向がある。

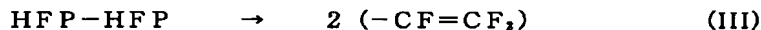
【0034】なお、カルボン酸末端基の安定化方法としては、フッ素ガスなどによるフッ素化処理があるが、本発明における安定化処理領域ではフッ素化処理は行なわ

ない。もちろん、本発明の安定化処理後に、必要であればさらにフッ素化処理を施してもよい。

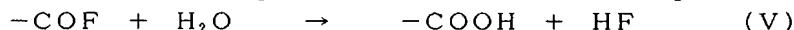
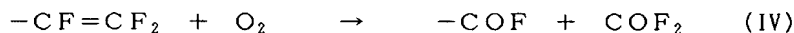
【0035】ビニル末端基



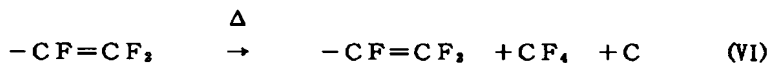
剪断力



【0037】このビニル末端基はフッ素化処理してトリフルオロメチル基に変換されるか、次の反応式にしたがって酸フルオライドを介してカルボン酸基に変換され



【0039】生成したカルボン酸末端基は前記の方法で処理される。ただし、前記の米国特許第4,675,380号明細書では処理が複雑になる酸フルオライドに変化させないように、酸素を実質的に存在させずにビニル末端基で停止させている。



【0042】酸フルオライド末端基

前記式(V)にしたがってカルボン酸基に一旦戻したのち安定化処理されている。

【0043】このように、含フッ素重合体の安定化処理は多くの場合、最終的にはカルボン酸末端基を水と熱により安定化する反応が律速反応となり、また、できるだけビニル末端基の解重合が生じない方法がとられている。たとえば前記WO98/09784号パンフレット記載の方法では、カルボン酸末端基の安定化反応を優先させ、解重合により着色の原因となる炭素が発生しないようにビニル末端基の発生がマイルドに生ずる条件、すなわち安定化処理をほぼ大気圧下(WO98/09784号パンフレット記載の実施例1および2ではいずれも絶対圧力約0.1MPa)で行ない、さらに混練を動力係数Kが8000未満、好ましくは7000以下という緩やかな条件で行なうことを特徴としているため、安定化処理に要する時間が長くなっている。

【0044】本発明では、逆に酸素および水を積極的かつ均一に反応系に存在させることによってビニル末端基を迅速に酸フルオライドに変換し(反応(IV))、解重合を低減して炭素の発生を抑制し、着色を防止すると共に、カルボン酸末端基の安定化反応(I)を加圧状態とすることにより促進するものである。そのためには混練機の安定化処理領域内での運転は前記の特定の条件下で行なうことが好ましい。以下、各条件について説明する。

【0045】(1) 酸素を含むガスの存在下。

酸素はビニル末端基を酸フルオライド末端基に変換するために必要な反応成分である。さらに、若干は生ずるビニル末端基の解重合で生じた炭素原子を酸化し炭酸ガス

カルボン酸末端基および不安定な主鎖の結合から熱または剪断力が加わることに生ずると推定されている。

【0036】

る。

【0038】

【0040】しかし、ビニル末端基は加熱されると次式に示すように解重合を起こし炭素が発生するので、前記米国特許第4,675,380号明細書では暗色の溶融混練物が得られている。

【0041】

とする作用も期待できる。

【0046】酸素(O₂)の存在量は反応時の温度、安定化処理領域での滞留時間、押出機の型式、不安定末端基の種類と量などによって異なるが、安定化させるべき不安定末端基(-CF=CF₂)と少なくとも同モル量、拡散ロスや反応に寄与せず排気される量を考えると過剰量、たとえば10倍モル量以上、特に50倍～500倍モル量とするのが好ましい。

【0047】酸素を含むガスは、酸素ガスを窒素ガスやアルゴンガスなどの不活性ガスで適切な濃度(たとえば10～30容量%)に希釈して供給してもよいが、空気をそのまま用いることが経済面から好ましい。

【0048】酸素は安定化処理領域内に存在すればよく、混練機に投入する前に含フッ素重合体に含ませておいてもよく、混練機に投入後に供給してもよい。もちろん両者を併用してもよい。

【0049】(2) 水の存在下。

水はカルボン酸末端基を安定化する反応(I)および酸フルオライドをカルボン酸に変換する反応(V)で使用する。

【0050】水の添加量は、前記反応に必要な理論量よりも過剰量である必要があるが、その量は添加する圧力、押出機内の状態に大きく左右され、実機で確認しつつ決定する。

【0051】前記のとおりカルボン酸末端基を安定化させる反応(I)はアルカリ金属化合物などの反応促進剤を添加することにより、大きく促進されるので、水は促進剤を溶解させた水溶液の形で添加することが好ましい。水溶液の濃度は前記の促進剤の必要量を基準に適宜選定すればよい。

【0052】水は安定化処理領域内に存在すればよく、混練機に投入する前に含フッ素重合体に含ませて湿潤状態としておいてもよく、乾燥した重合体を混練機に投入した後に供給してもよい。もちろん両者を併用してもよい。たとえば、反応促進剤の水溶液で重合体を処理したのち乾燥し、混練機に投入後水と酸素（空気）を供給して混練することも好ましい。

【0053】供給する水分量は混練機（二軸押出機）中で発生する不安定末端基の数と同じ分子数であれば理論的には安定化できるが、実際には過剰の、特に不安定末端基数の10倍以上の分子数の水を供給することが好ましい。上限は特に限定されない。

【0054】なお通常、特段の手立てをしないと混練機に供給される重合体には大気と同様の空気と水分が含まれているが、この程度の酸素量および水分量では本発明が達成できる安定化効果は奏されない。その理由は、おそらく、混練機の安定化処理領域内では低分子量物や重合体中の各種添加剤（たとえば重合開始剤など）が分解してガスを発生させるため、安定化処理領域内の酸素の分圧を下げてしまい、重合体と酸素の接触が不充分となってしまうためであると考えられる。

【0055】以上の条件を満たす限り、すなわち酸素を含むガスと水を積極的に重合体中に含有させておくか、および／または安定化処理領域内に酸素を含むガスと水を連続的に供給する限り、安定化処理領域内は加圧状態でも減圧状態でも、大気圧下でもよい。好ましくは絶対圧力を0.2MPa以上、好ましくは0.3MPa以上の加圧状態とする。加圧することにより、たとえば供給する水や酸素の侵入が促進され、迅速な安定化処理が可能になる。圧力は混練機に取り付けられた圧力計により測定できる。

【0056】上限はメルトシール部の状態や押出機の型式などによって異なるが、10MPa以下、好ましくは5MPa以下である。

【0057】加圧は、たとえば後述する酸素を含むガスおよび／または水を圧入することにより、あるいは酸素を含むガスおよび／または水を加熱してその自圧下に供給することにより行なうことができる。

【0058】以上の条件下に安定化処理領域で熔融混練することにより、不安定基は末端基と主鎖中の不安定結合を問わず、短時間でかつ効率よく安定化でき、しかも着色の原因となる炭素の発生も抑制できる。

【0059】本発明においては、混練機として動力係数Kが8000を下回る混練機を使用しても前記の条件を満たす限り所望の結果が得られるが、処理時間をさらに短縮するためには動力係数Kが8000以上、好ましくは10000以上という強い混練条件とするのが好ましい。

【0060】本発明に使用できる混練機としては多軸型混練機、たとえば二軸スクリュウ型押出機、有効容積率

が極めて小さいニーダーなどがあげられる。これらのうち滞留時間分布が狭く連続操作が可能でメルトシールにより反応部の圧力を高めることができる点から二軸スクリュウ型押出機が好ましい。

【0061】安定化処理領域は、たとえば二軸スクリュウ型押出機のニーディングディスクで構成された熔融ゾーン直後のスクリュウ部分に設ければよい。そのほか熔融ゾーンを長く設定し、その後流部分を安定化処理領域とするなどという変形も可能である。

【0062】安定化処理領域における処理時間すなわち滞留時間は、安定化処理領域での混練機の構造、水や空気の供給方法、処理温度などによって異なり、通常10分間未満で充分であるが、好ましくは0.2～5分間である。滞留時間が長くなると剪断力が多く加えられてしまい重合体が劣化する傾向がある。

【0063】安定化処理領域の温度は、通常200～450℃、好ましくは300～400℃である。

【0064】本発明において、安定化処理反応で生じたガス状物質、たとえばフッ化水素、炭酸ガス、分解により発生する少量のモノマーなどを安定化処理済みの含フッ素重合体内部から取り出し混練機の外部に排出するため、絶対圧力が0.1MPa以下の状態に保持された脱気領域を安定化処理領域に引き続き混練機内に設けることが好ましい。この脱気領域での絶対圧力は重合体の熔融状態や押出機のスクリュウの回転数などの運転条件により異なるが、排気ノズルに重合体が侵入しない程度の減圧が好ましい。

【0065】本発明の安定化方法で得られ混練機から排出された含フッ素重合体は通常ペレットの形をしており、かかるペレットを熔融成形に供しても得られる成形品に気泡や空隙は生じず、着色も生じない。

【0066】なお、要すれば混練機から取り出した混練物（ペレット）に前記フッ素化処理を施してもよい。

【0067】本発明はまた、（a）温度77Kにおける電子スピン共鳴吸収（ESR）分析による安定化処理後の含フッ素重合体の炭素ラジカルのスピン数が $5 \times 10^{13} \text{ spin/g}$ 以下、好ましくは $1 \times 10^{13} \text{ spin/g}$ 以下となるのに充分な量の酸素を含むガスを安定化処理領域内に存在させる、および（b）安定化処理領域内に水を存在させるという条件下の安定化処理領域を含む混練機内で不安定基を有する熔融加工可能な含フッ素重合体を安定化する方法にも関する。

【0068】かかる方法により、白色度の高い安定化された含フッ素重合体を得られる。

【0069】温度77KにおけるESR分析による安定化処理後の含フッ素重合体の炭素ラジカルのスピン数が $5 \times 10^{13} \text{ spin/g}$ 以下、好ましくは $1 \times 10^{13} \text{ spin/g}$ 以下であるときは、安定化処理後に混練機からの押出物（たとえばペレット）が白色度の高いものであることを示している。なお、前記米国特許第4,675,38

0号明細書で得られている押出物は灰色ないし褐色であり、炭素ラジカルのスピンの数は $8.0 \times 10^{13} \sim 1.0 \times 10^{14} \text{ spin/g}$ 程度である。

【0070】ESR分析は、装置としてBRUKER社製のESP350Eを使用し、ヘリウム雰囲気下にてつぎの測定条件で行なう。

【0071】

磁場掃引範囲：331.7～341.7 mT

変調：100 kHz

マイクロ波：0.063 mW、9.44 GHz

【0072】なお、以下に特に説明する事項以外の技術的事項、たとえば含フッ素重合体、混練機、フッ素化処理などについては、前記の発明について説明した技術が適用できる。

【0073】安定化処理領域の酸素量をコントロールするこの発明では、安定化処理領域の圧力状態は減圧状態でも、大気圧でも、加圧状態でもよい。加圧状態で実施する場合は、0.1 MPa（1気圧）よりも高ければよいが、前記の発明のように0.2 MPa以上、特に0.3 MPa以上とすることが安定化処理時間を短縮でき、重合体の無用な劣化を回避できる点、安定化処理領域を短縮できる点などから好ましい。加圧状態で実施するときは、前期のように脱気処理領域を設けることが好ましい。

【0074】減圧状態で実施する場合は安定化処理に多少時間がかかるが、加熱により発生する種々の分解ガスや低分子量物などを容易に系外に取り出すことができる点、安定化処理領域の下流での脱気が容易になる点では有利である。

【0075】減圧状態で安定化処理を行なうときは、水分の供給は液体の状態を導入すると減圧状態を形成しにくいいため、酸素含有ガスに水蒸気を加えた加湿空気などの形で供給することが好ましい。

【0076】前記温度77 KにおけるESR分析による安定化処理後の含フッ素重合体の炭素ラジカルのスピンの数が $5 \times 10^{13} \text{ spin/g}$ 以下、好ましくは $1 \times 10^{13} \text{ spin/g}$ 以下となるのに十分な酸素量を決定するには、安定化すべき重合体の組成、不安定末端基数、添加された安定化剤の種類や量などが変動要因となるため一概に決定できないが、実際は、予備実験によって適切な酸素量をESR分析によって測定される炭素ラジカルのスピンの数により決定して安定化処理を行なえばよい。

【0077】

【実施例】つぎに本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0078】なお、実施例および比較例で採用した評価方法および評価基準はつぎのとおりである。ESR分析による炭素ラジカルのスピンの数は前記の方法で行なった。

【0079】（揮発物質指数：VI）重合体を熔融成形したときに発生する揮発物質の量を評価する方法として、つぎに示す揮発物質指数（VI）が知られている（WO98/09784号パンフレットなど）。

【0080】重合体の試料10 gを耐熱性の容器に入れ、380℃に保たれた高温ブロック中に入れて熱平衡を達成する。その後、60分間にわたり圧力変化を10分ごとに記録し、次式により揮発物質指数（VI）値を算出する。

【0081】

揮発物質指数 = $(P_{40} - P_0) \times V / 10 / W$

（式中、 P_0 および P_{40} はそれぞれ高温ブロックに挿入前（ P_0 ）および挿入40分後（ P_{40} ）の圧力（mmHg）であり、Vは容器の体積（ml）、Wは試料の質量（g）である。

【0082】揮発物質指数は25以下であることが望ましく、25を超えると熔融加工時に発生する気泡や空隙が問題とされる量となる。

【0083】（末端基の定量）米国特許第3,085,083号、米国特許第4,675,380号各明細書、特開平4-20507号公報などに記載の赤外分光分析法により、末端基ごとに定量する。評価は、各末端基の個数を炭素原子 10^6 個あたりの個数で行なう。

【0084】（着色の程度）熔融混練前の未処理の含フッ素重合体を基準とし、熔融混練後の含フッ素重合体の白色度を目視によりつぎの段階にしたがって評価する。

A：差がない。

B：わずかに黄変している。

C：黄変している。

D：茶褐色となっている。

【0085】実施例1

過硫酸アンモニウム（APS）を重合開始剤としてTFEとHFPを87.5/12.5（モル比）で乳化重合して得られたFEP（372℃における熔融粘度：2.8 KPa·s）を用いて安定化処理を行なった。

【0086】軸径50 mm、全長2000 mmの混練ブロック（安定化処理領域）を有する二軸スクリュ型押出機に、炭酸カリウムを20 ppm（カリウム量に換算した値であり、総不安定末端基数の4.3%に相当する）となるように添加した以外は特別な予備乾燥処理を施さなかった前記FEP粉末（空気を包含している）を20 Kg/hrの速度で供給した。FEP粉末の供給口の下流側で純水および空気（酸素濃度約20%）をそれぞれ5.5 Kg/hrおよび100 NL/分の流量で安定化処理領域に供給した。安定化処理領域（混練ブロック）の設定温度は350℃であり、絶対圧力は0.6 MPa、加熱熔融時間などを含む全処理に要した合計時間は5分間であった（安定化処理領域での滞留時間は約2分間と推定される）。

【0087】原料FEPおよび安定化処理後のFEPに

ついて、揮発物質指数 (VI)、末端基の個数および着色を前記の方法で評価した。結果を表 1 に示す。

【0088】比較例 1

空気を供給しなかったほかは実施例 1 と同様にして安定

化処理を行ない、同様にして評価した。結果を表 1 に併せて示す。

【0089】

【表 1】

表 1

	実施例 1		比較例 1	
	処理前	処理後	処理前	処理後
揮発物質指数: VI	75	6.5	75	8.8
末端基数 (個/ 10^6 炭素原子数)				
-COF	0	0	0	0
-COOH (m)	120	0	120	0
-COOH (d)	450	0	450	0
-CF ₂ H	0	480	0	300
-CF=CF ₂	0	0	0	150
押し出し物の炭素ラジカルの スピン数($\times 10^{13}$ spin/g)	—	0.5	—	8.0
着色	—	A	—	D

【0090】実施例 2

実施例 1 と同じ FEP、押出機を用いて熔融混練押し出しを行ないながら、一旦押出機内の安定化処理領域を真空ポンプで -0.098 MPaG にまで減圧し、ついで湿潤擬似空気 (窒素/酸素 (体積) = $80/20$ 、 80°C における飽和湿度に相当する湿潤処理が施されている) を減圧状態の安定化処理領域に導入して安定化処理領域の内圧を -0.05 MPaG の減圧状態となるように仕

込んだ。この減圧状態を保ちながら FEP 粉末を 5 Kg/hr の速度で供給し、前記擬似空気を 10 NL/分 で連続的に供給した。安定化処理領域の設定温度は実施例 1 と同じく 350°C とした。得られた押し出し物を実施例 1 と同様にして評価した。結果を表 2 に示す。

【0091】

【表 2】

表 2

	実施例 2	
	処理前	処理後
揮発物質指数: VI	75	7.5
末端基数 (個/ 10^6 炭素原子数)		
-COF	0	5
-COOH (m)	120	0
-COOH (d)	450	0
-CF ₂ H	0	475
-CF=CF ₂	0	3
押し出し物の炭素ラジカルの スピン数($\times 10^{13}$ spin/g)	—	0.8
着色	—	B

【0092】比較例 2

実施例 1 と同じ FEP、押出機を用いて熔融混練押し出しを行ないながら、一旦押出機内の安定化処理領域を真空ポンプで -0.098 MPaG にまで減圧して酸素を除き、ついで微量の水 (液状) を減圧状態の安定化処理領域に導入して安定化処理領域の内圧を -0.09 MPaG の減圧状態となるように仕込んだ。この減圧状態を保ちながら FEP 粉末を 5 Kg/hr の速度で供給し、水を 0.1 Kg/hr で連続的に供給した。安定化処理領

域の設定温度は実施例 1 と同じく 350°C とした。得られた押し出し物を実施例 1 と同様にして評価した。結果を表 3 に示す。

【0093】比較例 3

実施例 1 と同じ FEP、押出機を用いて熔融混練押し出しを行ないながら、一旦押出機内の安定化処理領域を真空ポンプで -0.098 MPaG にまで減圧して酸素を除き、ついで微量の水 (液状) と窒素ガスを減圧状態の安定化処理領域に導入して安定化処理領域の内圧を 0.2

MPaGの加圧状態となるように仕込んだ。この加圧状態を保ちながらFEP粉末を5Kg/hrの速度で供給し、水を0.1Kg/hrで、窒素ガスを10NL/分で連続的に供給した。安定化処理領域の設定温度は実施例1と同じく350℃とした。得られた押し物を実施例1と同様にして評価した。結果を表3に示す。

【0094】

【表3】

表 3

	処理前	処理後	
		比較例2	比較例3
揮発物質指数：VI	75	7.5	8.0
末端基数 (個/10 ⁶ 炭素原子数)			
-COF	0	2	3
-COOH (m)	120	0	0
-COOH (d)	450	0	0
-CF ₂ H	0	315	323
-CF=CF ₂	0	120	102
押し物の炭素ラジカル のスピン数(×10 ¹³ spin/g)	—	9.2	10.0
着色	—	D	D

【0095】

【発明の効果】本発明の安定化方法によれば、迅速にかつ効率的に不安定基を有する溶融加工可能な含フッ素重合体の不安定基を安定化でき、得られる安定化された重合体を溶融成形しても成形品に気泡や空隙が生じず、着色もない。

フロントページの続き

(72)発明者 野田 知久
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 内海 靖浩
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内